

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-503453

(P2000-503453A)

(43) 公表日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	
C 01 G 45/00		C 01 G 45/00	
51/00		51/00	A
53/00		53/00	A
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号 特願平9-525766
 (86) (22) 出願日 平成9年1月8日(1997.1.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年7月15日(1998.7.15)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB97/00031
 (87) 國際公開番号 WO97/26683
 (87) 國際公開日 平成9年7月24日(1997.7.24)
 (31) 優先権主張番号 9600772.9
 (32) 優先日 平成8年1月15日(1996.1.15)
 (33) 優先権主張国 イギリス(GB)

(71) 出願人 ザ・ユニバーシティ・コート・オブ・ザ・ユニバーシティ・オブ・セント・アンドリューズ
 イギリス、ケイ・ワイ・16 9・エス・エス・ファイフ、セント・アンドリューズ
 (番地なし)
 (72) 発明者 ブルース、ピーター・ジョージ
 イギリス、ディー・ディー・6 8・ディー・ユー・ファイフ、ニューポート-オン-テイ、リンデン・アベニュー、14
 (74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 電気化学セルにおける、またはそれに関する改良

(57) 【要約】

電気化学セル内で使用するための新規な積層材料、ならびに、その積層材料を生成するための方法、およびその積層材料を正電極として有するセルを提供する。この材料は $Q_xM_nM_yO_z$ の形であり、ここでQおよびMは各々、いずれかの元素であり、yは0より大きい数であり、qおよびzはそれぞれ0に等しいかまたはそれより大きい数であり、その材料は積層構造を有する。酸化マンガン材料を調整するための方法が提供される。これは、イオン交換反応またはイオン除去反応を使用する。この材料を電気化学セルに使用する例を示す。

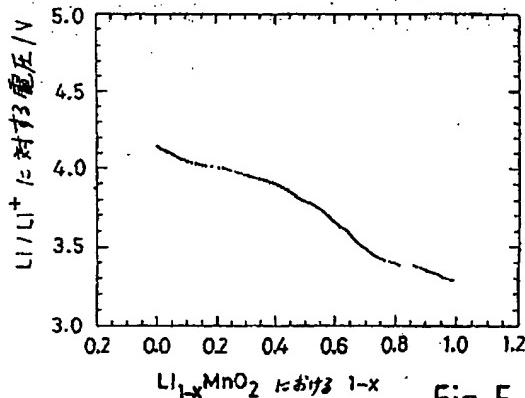


Fig. 5

【特許請求の範囲】

1. 酸化マンガン材料であって、前記材料は $Q_x M_n y M_z O_2$ の形であり、 Q より M は各々いずれかの元素、 y は 0 より大きい数、 x より z は各々、 0 に等しいかまたはそれより大きい数であり、前記材料は積層構造である、酸化マンガン材料。
2. $y + z$ が 1 に等しくなるよう選ばれる、請求項 1 に記載の酸化マンガン材料。
3. Q は I 族の元素から選ばれる、請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
4. Q はアルカリ金属イオンでありかつ M は遷移金属イオンである、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
5. Q として L_i が選ばれ、それにより、前記材料は $L_i w M_n y M_z O_2$ の形であり、ここで、 w は 0 より大きい数である、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
6. 前記積層構造は、菱面体晶よりも低い結晶対称を有する、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
7. 前記材料は積層された単斜晶構造を有する、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
8. 前記材料は積層された単斜晶構造を有する $L_i M_n O_2$ である、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
9. 前記材料は $M_n y O_2$ の形である、請求項 1 に記載の酸化マンガン材料。
10. 酸化マンガン材料を調整するための方法であって、前記方法は、 X がリチウム以外の I 族の元素であり、 M がいずれかの元素、 x より y が各々、 0 より大きい数、 z が 0 と等しいかまたはそれより大きい数である、中間材料 $X_x M_n y M_z O_2$ を、リチウムイオンを含む反応物でイオン交換反応によって処理することにより、 X をリチウムと置換して $L_i w M_n y M_z O_2$ の形の材料を生成するステップを含み、ここで、 w は 0 より大きい数であり前記材料は積層構造を有する、方法。
11. X として Na が選ばれて、前記中間材料は $Na_x M_n y M_z O_2$ の形である、

請求項10に記載の方法。

12. y が1に等しくかつ z が0に等しいために前記中間材料は NaMnO_2 の形である、請求項10または請求項11のいずれかに記載の方法。

13. 前記反応物はリチウム塩である、請求項10から請求項12のいずれかに記載の方法。

14. 前記イオン交換反応は前記反応物および中間材料を還流の下で加熱することによって達成される、請求項10から請求項13のいずれかに記載の方法。

15. 酸化マンガン材料を調整するための方法であって、前記方法は、QおよびMが各々いずれかの元素であり、 x および y が各々0よりも大きい数であり、 z が0に等しいかまたはそれより大きい数である、前駆体材料 $\text{Q}_q\text{M}_y\text{M}_z\text{O}_2$ を、イオン除去反応を行なうことによって処理し、それにより、Xを取除いて積層構造を有する $\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形の材料を生成するステップを含む、方法。

16. 前記イオン除去反応は電気化学セルにおける作用電極として前駆体材料を使用することによって達成される、請求項15に記載の方法。

17. 前記材料は Mn_yO_2 の形である、請求項15または請求項16のいずれかに記載の方法。

18. 電気化学セルであって、正電極は $\text{Li}_q\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形であり、ここでMはいずれかの元素、 y は0より大きい数、 q および z は各々、0に等しいかまたはそれより大きい数である、電気化学セル。

19. y および q が1に等しくかつ z が0に等しいため LiMnO_2 である電極材料を有する、請求項18に記載の電気化学セル。

20. 請求項18または請求項19に記載の電気化学セルを含む、充電式電池。

21. 酸化マンガン材料を調整するための方法、および、実質的にここに開示した電気化学セルのための酸化マンガン材料。

22. 実質的にここに開示した酸化マンガン材料の電極を有する、電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

発明の名称：電気化学セルにおける、またはそれに関する改良

発明の分野

この発明は電気化学セルに関し、電気化学セルにおいて使用するための新規な積層材料、積層材料を生成するための方法、および、正電極として積層材料を有するセルに関する。

発明の背景

電気化学セルは通常、負電極、正電極、および両電極の間に配された電解質を有する。電解質は、2つの電極の間でイオンが伝導されるよう、かつしたがって電流が発生するように選択される。電気化学セルの一例は、充電式電池である。そのような充電式電池において正電極として酸化リチウムコバルト LiCoO_2 等の積層材料を使用することは広く行き渡っている。積層材料 LiCoO_2 は互いに積重ねられた酸素イオンのシートからなる。酸素の第1の層と第2の層との間にはコバルトイオンが配され、酸素の第2の層と第3の層との間にはリチウムイオンが配される。充電式電池において LiCoO_2 を使用することにより、ニッケルーカドミウム等の従来の充電式電池で可能であったよりも単位重量および単位容積当たりより大量のエネルギーを蓄積することが可能になる。しかし、 LiCoO_2 は、いくぶん有害でありそのエネルギー蓄積容量は限られており、それを生成するためのコバルトを含む材料が高価でありかつ希であるという欠点を有する。

LiNiO_2 および LiFeO_2 等の、 LiCoO_2 と同様の積層構造を有する他の化合物を使用する試みがなされてきている。EP 0 017 400号は、 $\alpha-\text{NaCrO}_2$ の構造の層を有する化合物の範囲を開示している。しかし、この発明に従った材料の製法は教示されておらず達成することは不可能であった。例として、E.Rosse, C.D.W. Jones, および J.R. Dahnによる“Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ”, Solid State Ionics, 57 (1992) 311-318を参照されたい。

この発明の1つの目的は、電気化学セル内で使用することが可能な、新規な積

層された酸化マンガン材料を提供することである。

発明の概要

この発明の1局面に従って、酸化マンガン材料が提供される。この材料は $Q_{\alpha}M_nM_zO_2$ の形であり、ここで Q および M は各々いづれかの元素であり、 y は0より大きい数であり、 q および z は各々、0に等しいかまたはそれより大きい数であり、この材料は積層構造を有する。

積層構造とは、イオンが互いに積重ねられた一連のほぼ平らな層またはシート内に配されている構造である。一般に、各層は特定の1元素のイオンを含むが、 M_n イオンの層は、もしあれば、 M イオンを含む場合もある。したがって、 z が0に等しくかつ q が0よりも大きい場合には、その層状物は Q イオンの層と M_n イオンの層とによって交互に隔てられた酸化イオンのシートからなる。すなわち、層は、酸化イオンの層、 M_n イオンの層、酸化イオンの層、 Q イオンの層、および酸化イオンの層の順であり、これが構造全体を通じて繰返される。

z が0に等しくない場合、 $y+z$ が1に等しく選ばれることが好ましい。このような材料において、 M イオンは M_n の層におけるサイトを占有する。

Q は好ましくは、I族の元素、すなわちK、Li、Rbから選ばれる。

z が0に等しくない場合、元素 M は典型的に、II族の元素、遷移元素から、または、III族の元素から選ばれる。好適な元素には、Be, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Pが含まれる。

したがって、この発明に従った特に好ましい材料においては、 Q はRb、K、またはLi等のアルカリ金属イオンであり、 M は遷移金属イオンである。

好ましくは Q はLiとして選択され、それにより、その材料は $Li_xM_nM_zO_2$ の形となる。ここで、 w は0より大きい数である。

この積層構造は、好ましくは、菱面体晶よりも低い結晶対称を有する。この積層構造のための好ましい対称は単斜晶である。単斜晶構造は1つの二回回転軸および/または1つの対称面を有する。その単位セルは3つの不等軸を有し、1つの軸が斜角 β をなす他の2つの軸に垂直である。このような構造において、 M_n

イオンは、最も近傍のすべての酸化イオン、すなわち、隣接する上方層における3つの酸化イオンおよび隣接する下方層における3つの酸化イオンと等しく間隔をおかれているのではなく、等間隔から歪められて、 $Mn - O$ の結合距離がばらつくようにされている。これに等価であるのが、たとえばリチウムイオン等の他のイオンの層で隔てられた MnO_6 多面体の層を含む積層構造である。

好ましくはこの材料は積層された単斜晶構造を有する、 $LiMnO_2$ である。

簡単な代替例として、この材料は Mn_yO_2 の形であってもよい。ここで、層は酸化イオンの層および Mn イオンの層の順であり、これが構造全体を通じて繰返される。この材料の積層構造は菱面体晶であり、ここで、 Mn イオンは最も近傍のすべての酸化イオン、すなわち、隣接する上方層内の3つの酸化イオンおよび隣接する下方層内の3つの酸化イオンとは等しい間隔をおかれている。これにより、 $Mn - O$ の結合距離は一定となる。これに等価なのが、 MnO_6 八面体の連続する層を含む積層構造である。

この発明のさらに別の局面に従って、この発明の酸化マンガン材料を調整するための方法が提供される。この方法は、中間材料 $X_xMn_yM_zO_2$ （ここでXはリチウム以外のI族の元素であり、Mはいずれかの元素、xおよびyはそれぞれ0よりも大きい数、zは0に等しいかまたはそれより大きい数である）を、リチウムイオンを含む反応物でイオン交換反応によって処理し、それにより、Xをリチウムで置換して $Li_wMn_yM_zO_2$ の形の材料を生成するステップを含む。ここでwは0より大きい数であり、この材料は積層構造を有する。

好ましくはXとしてNaが選ばれ、それにより、その中間材料は $Na_xMn_yM_zO_2$ の形となる。

より好ましくは、yは1に等しくかつzは0に等しい。それにより、中間材料は $NaMnO_2$ の形となる。このような中間材料を使用することによって、上述のような積層された単斜晶構造を有する、 $LiMnO_2$ の形の積層材料が生成される。

上記反応物は、 $LiBr$ または $LiCl$ 等のいかなる好適なリチウム塩であってもよい。好ましくは、イオン交換反応は、反応物と中間材料を還流の下で加熱することによって達成される。典型的に、n-ペンタノール、n-ヘキサノール

またはn-オクタノールが還流剤として使用され、ここで還流期間は6~8時間である。

この発明のさらに別の局面に従って、この発明の酸化マンガン材料を調整するための方法が提供される。この方法は、前駆体材料 Q_xM_n, M_zO_2 （ここでQおよびMは各々いずれかの元素、qおよびyは各々、0より大きい数、ならびに、zは0に等しいかまたはそれより大きい数である）を、イオン除去反応を行なうことによって処理し、それにより、Qを取除いて、積層構造を有する M_n, M_zO_2 の形の材料を生成するステップを含む。

イオン除去は、電気化学セルの作用電極として前駆体材料を使用して、電気化学抽出によって有利に達成される。これは、 M_n, O_2 の形の材料を調整するのに特に有利である。これらの材料を調整するために、Qは好ましくはNa、K、Rb等のI族の元素から選ばれる。 M_n, O_2 はその後、リチウムを挿入して Li_xM_n, O_2 を生成するよう処理されてもよい。

この発明の別の局面に従って、電気化学セルが提供される。このセルにおいて、正電極は Li_xM_n, M_zO_2 の形であり、ここで、Mはいずれかの元素、yは0より大きい数であり、qおよびzは各々、0に等しいかまたはそれより大きい数である。電極にマンガンを使用することで、コバルトまたはニッケルを使用する必要がなくなる。これは、マンガンがコバルトやニッケルに比べて有害ではなく、より豊富でありかつより安価であるために有利である。

好ましくはyおよびqは1に等しく、かつzは0に等しい。これにより、好ましい電極材料は LiM_nO_2 となる。

充電式電池は、この発明を使用することができる電気化学セルの一例である。

次に、この発明について、添付の図面を参照して例示することにより説明する。

。

図中：

図1は、この発明に従った方法から得られた材料の、観察された回折データ、および、積層単斜晶モデルを仮定した場合の、理論的な回折パターンの適合を示す。

図2は、この発明に従った方法から得られた材料の観察された回折データ、お

より、正方晶スピネルモデルを仮定した場合の、理論的回折パターンの適合を示す。

す。

図3は、単斜晶積層モデルを仮定した、 LiMnO_2 の表現を示す。

図4は、正方晶スピネルモデルを仮定した、 LiMnO_2 の表現を示す。

図5は、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ を使用する電気化学セルの、 $1 - x$ の変化に伴う電圧応答を示す。

図6は、セルの連続する放電サイクルにおける当初の放電容量のパーセンテージを示す。

詳細な説明

例1

この発明の好ましい実施例である材料 LiMnO_2 について、例示により以下に説明する。材料 LiMnO_2 の調整、および、電気化学セルのための電極としてのその材料の構造および特性の実験による証明について記載する。

LiMnO_2 の調整

LiMnO_2 の調整には以下の2段階が必要であった：

1) 中間材料、すなわち酸化ナトリウムマンガン NaMnO_2 の調整、および

2) イオン交換反応。

段階1)は、概して文献より知られている。Fuchs and Kemmler-Sack, *Solid State Ionics* 68, 279, 1994を参照。炭酸ナトリウム Na_2CO_3 および酸化マンガン(III) Mn_2O_3 の化学量論的な量を計り、完全に混ぜ、アセトンの下でめのう乳鉢および乳棒ですり潰して、均質な混合物を得る。その後アセトンを蒸発させ、混合物をるつぼに移して、環状炉内で流体アルゴンの下、700~730°Cで18~72時間加熱する。結果として得られる材料が確実に最良の密度および均一性を得られるようにするのに最適な加熱時間は48時間である。

加熱後、サンプルを炉内で冷却し、その後、炉から取出す。結果として得られた NaMnO_2 の相の純度は、粉末X線回折によって確認した。 $\text{NaMn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形の材料(ここで、M=B e, M g, C a, S c, T i, V, C r, F e, C

o, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, P等)は、Mn₂O₃のいくつかを適切な酸化物を使用して置換することにより調整することが可能である。

段階2)において、10から15倍の過剰の塩化リチウムLiCl、この場合5g、または、臭化リチウムLiBr、この場合10gを、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、またはn-オクタノールのいずれか100mlを含む丸底フラスコに加える。先に調整したNaMnO₂を1g、このフラスコ内の混合物に加え、コンデンサを取付けて、混合物を6~8時間の間、還流の下で加熱する。還流温度は、n-ペンタノールについては約130℃、n-ヘキサノールでは145~150℃であり、n-オクタノールでは180~185℃である。室温に冷却した後に、この生成物を吸引下で濾過し、その後まず適切なアルコールで、次にエタノールで洗浄して、最終的に乾燥させる。結果として得られた生成物材料の相の純度は、粉末X線回折によって確認した。

この方法に従って生成された生成物の構造を、その後、中性子回折によって判定した。この方法による構造の判定には生成物の代表的なサンプルから観察された回折データが必要であり、そのデータを種々の構造モデルに関する理論的回折データと比較せねばならない。正しい構造モデルは、理論データと観察されたデータの間に最良の適合を示す。典型的に、実験モデルは、よく似た分類の化合物の構造を調べることによって、または、その生成物を形成した化合物の構造から選択される。

上述の方法から形成された材料の構造を分析するために、2つのモデルの試験を行なった。第1のモデルは、親であるNaMnO₂の積層された単斜晶構造がイオン交換反応後にも保持されると仮定した。第2のモデルは、正方晶スピネル構造が、すなわち、上述のコバルトまたはニッケル化合物のような積層構造ではなく完全に異なる三次元構造がLi₂Mn₂O₄によって採用されたものと仮定した。過去にもLiMnO₂の組成を有する他の化合物が調整されていたが、それらは完全に異なる構造を有したことを理解されたい。斜方晶系LiMnO₂、低温「斜方晶系」LiMnO₂、および正方晶スピネルLi₂Mn₂O₄を製造することが可能であることは公知である。

飛行時間型粉末中性子回折データが、Rutherford Appleton Laboratoryにおいて、ISIS パルスソースで、POLARIS の強度が高く中程度の解像度の回折計によって集められた。構造分析のためには、検出器の最も高い解像度の後

方散乱バンクよりのデータを使用した。

観察された回折データを、2つのモデルのそれぞれについて、理論的データと比較した。単斜晶積層構造に関する実際のデータおよび理論的データの適合を、図1に示す。図3は、このモデルが LiMnO_2 に関連すると考えた場合のこのモデルの表現を示し、 MnO_6 の多面体が示され、 Li^+ イオンが円で示されている。図3に示した構造は、上述のように、積層されておりかつ LiCoO_2 の構造に関連している。しかしながら、ヤーンーテラーの活性イオン Mn^{3+} の存在により、この構造は LiCoO_2 の構造から歪められている。主要な差は、この結晶対称が菱面体晶 (LiCoO_2) から単斜晶 (LiMnO_2) に低められていることである。 MnO_6 多面体は、 CoO_6 多面体よりも低い対称を有するが、これは、 MnO_6 多面体が CoO_6 の多面体と比較して相当に歪められているためである。 CoO_6 多面体は八面体である。下の表1は、単斜晶構造を使用した場合の、この材料内の原子の相対サイト占有および位置を示す。

正方晶 ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ スピネル) 構造の場合の実際のデータおよび理論的データの適合を、図2に示す。図4は、 LiMnO_2 に適用されるこのモデルの表現を示す。 MnO_6 多面体が示され、 Li^+ イオンは明るい円で、 Mn^+ イオンは暗い点で示される。下の表2は、このモデルが適用された場合の原子の相対サイト占有および位置を示す。

表1：積層された単斜晶構造を観察されたデータに適合して得られた結果、空間群 $C2/m$ (n o. 12)。

Wyckoff						
原子	記号	x	y	z	B_{eq}	サイト占有
Li1/Mn1	2d	0	0.5	0.5	2.4(2)	0.91/0.09(4)
Li2/Mn2	2a	0	0	0.0	0.72(6)	0.10/0.90(3)
01	4i	0.2723(3)	0	0.7706(2)	0.68(4)	1

a = 5.4387(7), b = 2.80857(4), c = 5.3878(6) Å, $\beta = 116.006(3)^\circ$

$\chi^2 = 11.83$ ($R_{exp} = 0.60\%$, $R_p = 1.86\%$, $R_{wp} = 2.06\%$, $R_i = 3.98\%$)

表2：観察されたデータに正方晶構造を適合して得られた結果、空間群 $I\bar{4}_1/\text{amd}$ (n.o. 141)。

原子	記号	x	y	z	B_{eq}	サイト占有
Li	8c	0	0	0	3.6(5)	1
Mn	8d	0	0	0.5	0.12(5)	1
O	16h	0.0	0.4826(5)	0.2552(3)	0.39(5)	1

$a = 5.66632(6)$, $b = 5.66632$, $c = 9.1852(2)$ Å

$\chi^2 = 63.50$ ($R_{exp} = 0.60\%$, $R_p = 4.00\%$, $R_{wp} = 4.79\%$, $R_I = 6.58\%$)

表1および表2に提示した分析ならびに図1および図2から理解されるように、最良の適合、すなわち χ^2 値およびR値を参照して最もエラーが少ない適合は、单斜晶構造について得られる。この発明に従った方法は、したがって、单斜晶の積層された LiMnO_2 を生成している。

次に、電気化学セル内の单斜晶 LiMnO_2 の性能を観察した。 LiMnO_2 の特性に関する観察は、リチウム金属カウンタおよび基準電極を含む3つの電極セルを使用して行なった。作用電極、すなわち正電極は、粉末 LiMnO_2 (80%)、カーボンブラック (13.3%) およびPTFE (6.7%) を金属グリッド上に圧縮することによって製造した。電解質は、プロピレンカーボネイト内で溶解された LiClO_4 であった。 LiClO_4 は、真空の下、150°Cで加熱することによって厳密に乾燥され、溶媒は、Fischer H M S 500 C 蒸留装置を使用して90理論段で蒸留された。プロピレンカーボネイト内に1M LiClO_4 の電解液を有するセルは、 $10 \mu \text{A cm}^{-2}$ の電流で充電にかけられた。

リチウム含量の関数としてこのセルの結果としての電圧を、図5に示す。電圧プラトーが2つ見られる。すなわち、 $\text{Li}^+ (1M) / \text{Li}$ に対して、3.4Vにおいて1つ、および4Vにおいて今1つのプラトーが見られる。 $1-x=0$ 、すなわち MnO_2 に対して、最大電圧 4..1 V が得られる。このヤルは、電位限界 3.4V と 4.3Vとの間で 0.5 mA cm^{-2} の定電流で循環されて、充電式電池の動作がシミュレートされた。このサイクルデータを図6に示す。ここで、連続する各サイクルについて当初の放電容量のパーセンテージを示す。図から、サイクルの経過につれて容量が低下することがわかる。しかし、この電圧範囲は

最適化されておらず、2つのプラトーを含む。図6は、リチウムが LiMnO_2 から化学的にまたは電気化学的に抽出することができかつこの化合物内に再び挿入することができること、すなわち、それが挿入 (intercalation/insertion) 電極であることを示している。

上述の LiMnO_2 の調整において説明したように、 NaMnO_2 内のナトリウムをリチウムにイオン交換することが可能である。この変種として、この NaMnO_2 からナトリウムを電気化学的または化学的に抽出することによって、積層構造を有しつつ式 MnO_2 を有する材料を産出することが可能である。典型的にこれは、 NaMnO_2 が作用電極であってセルを通じて一定の電流を通過させる、電気化学セルを含む。このようなセルは、 LiMnO_2 に関して上に述べたようなセルであってもよいが、ただし、ナトリウムカウンタおよび基準電極、ならびに、プロピレンカーボネイト内の NaClO_4 の溶液を使用するものである。この電極材料はしたがって酸化され、ナトリウムが取除かれて Mn^{3+} は Mn^{4+} に変換されて、 MnO_2 が生成される。その後、 MnO_2 内にリチウムを挿入することによって、 LiMnO_2 の別の合成を行なうことが可能である。

例2

$\text{NaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の合成

$\text{NaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の形の化合物を調整するのに、2つの方法を使用した。第1の調整では、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) (またはわずかに過剰の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) と、酸化マンガン (III) (Mn_2O_3) と、適切な他の金属酸化物、たとえば酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化ニッケル (II) (NiO)、酸化鉄 (III) (Fe_2O_3) 等の化学量論的な量を計り、完全に混ぜ、アセトンの下でめのう乳鉢および乳棒でこねることによって、均質な混合物を得た。アセトンが蒸発した後に、この混合物をるつぼに移して、炉内で $650 \sim 750^\circ\text{C}$ で $10 \sim 72$ 時間、大気中で加熱した。このサンプルは 200°C を下回るよう冷却された後に炉から取出された。相の純度は、粉末X線回折によって確認された。

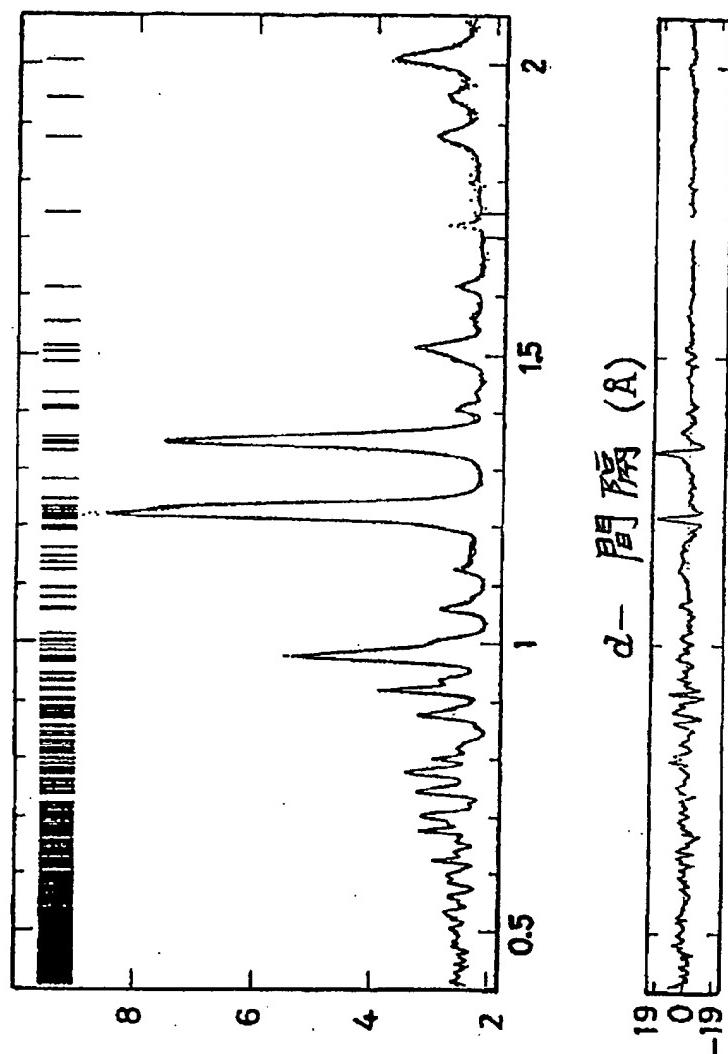
第2の調整では、酢酸マンガン (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) や、たとえばコバルト (II) アセタート ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) また

はニッケル(II)アセタート($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)等の他の金属塩の適切な量を計り、それらを蒸留水に溶解した。炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の化学量論的な量、またはわずかに過剰な Na_2CO_3 を別々の容器に計り入れ、蒸留水で溶解した。これら2つの溶液をその後混合して攪拌し、その後水を回転式蒸発装置によって取除いた。結果として得られた固体はるつぼに移されて、炉内で180~300℃で2~24時間、大気中で加熱された。このサンプルが100℃を下回るまで冷却され、その後炉から取出された。これはその後めのう乳鉢および乳棒ですり潰され、蓋付きのるつぼに移されて、炉内で500~850℃で1~60時間、大気中で加熱された。サンプルは、この温度でまたは冷却後に炉から取除かれた。相の純度は粉末X線回折によって確認された。

いずれの調整においてもその後の処理は、上に例1で示したものと同様であった。

【図1】

Fig. 1



【図2】

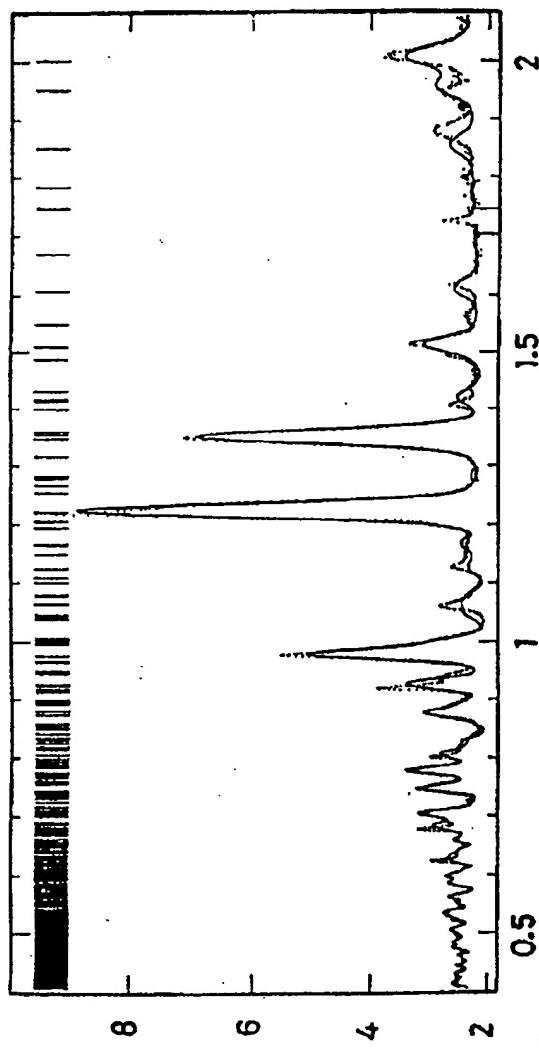


Fig. 2

【図3】

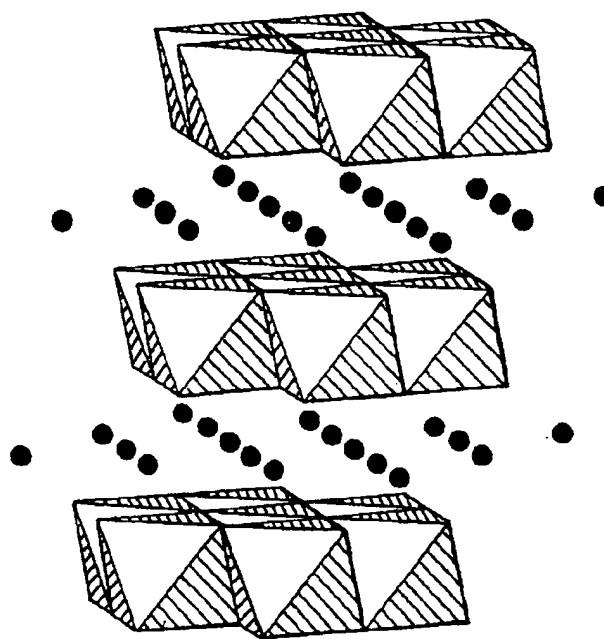


Fig. 3

【図4】

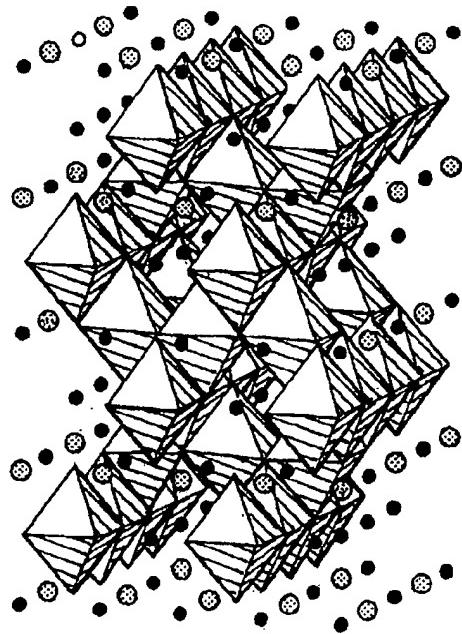


Fig. 4

【図5】

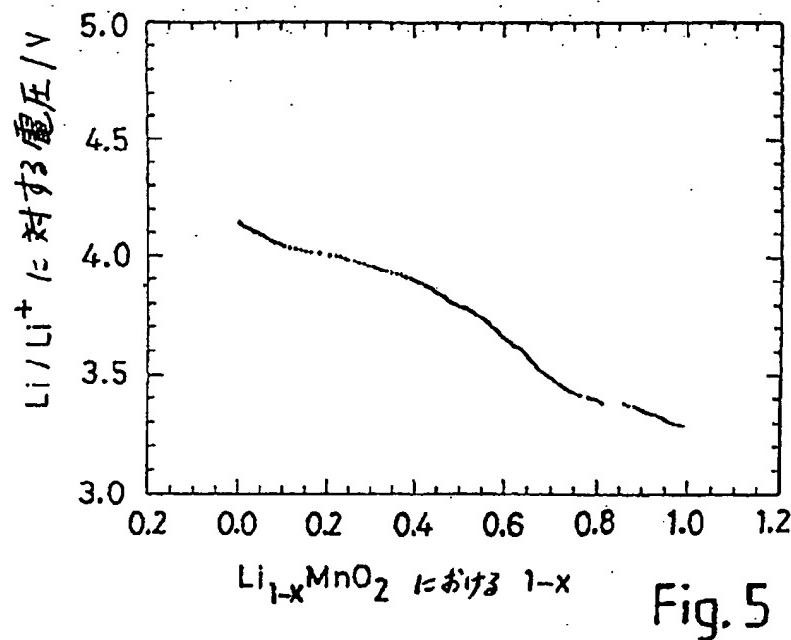


Fig. 5

【図6】

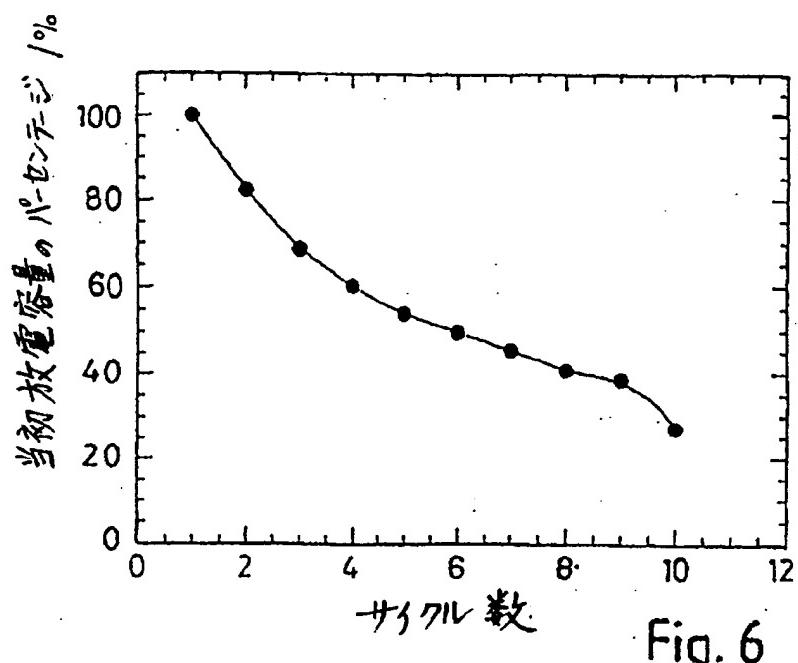


Fig. 6

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年3月2日(1998.3.2)

【補正内容】

明細書

発明の名称：電気化学セルにおける、またはそれに関する改良

発明の分野

この発明は電気化学セルに関し、電気化学セルにおいて使用するための新規な積層材料、積層材料を生成するための方法、および、正電極として積層材料を有するセルに関する。

発明の背景

電気化学セルは通常、負電極、正電極、および両電極の間に配された電解質を有する。電解質は、2つの電極の間でイオンが伝導されるよう、かつしたがって電流が発生するように選択される。電気化学セルの一例は、充電式電池である。補助電池において積層されていないLiMnO₂を使用することは、JP 6036799号において提案されている。そのような充電式電池において正電極として酸化リチウムコバルトLiCoO₂等の積層材料を使用することは広く行き渡っている。積層材料LiCoO₂は互いに積重ねられた酸素イオンのシートからなる。酸素の第1の層と第2の層との間にはコバルトイオンが配され、酸素の第2の層と第3の層との間にはリチウマイオンが配される。充電式電池においてLiCoO₂を使用することにより、ニッケルーカドミウム等の従来の充電式電池で可能であったよりも単位重量および単位容積当たりより大量のエネルギーを蓄積することが可能になる。しかし、LiCoO₂は、いくぶん有害でありそのエネルギー蓄積容量は限られており、それを生成するためのコバルトを含む材料が高価でありかつ希であるという欠点を有する。

LiNiO₂およびLiFeO₂等の、LiCoO₂と同様の積層構造を有する他の化合物を使用する試みがなされてきている。EP 0 017 400号は、 α -NaCrO₂の構造の層を有する化合物の範囲を開示しており、GB 2242898号は、ABO₂構造およびスピネル型構造A(B₂)O₄の層の中間に層を有する化合物の範囲を開示している。しかし、この発明に従った材料の製

法

は教示されておらず達成することは不可能であった。例として、E.Rosse, C.D.W Jones, およびJ.R. Dahn による “Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x \text{Mn}_{\text{Ni}_{1-y}} \text{O}_2$ ”, Solid State Ionics, 57 (1992) 311-318を参照されたい。

この発明の1つの目的は、電気化学セル内で使用することが可能な、新規な積層された酸化マンガン材料を提供することである。

発明の概要

この発明の1局面に従って、酸化マンガン材料が提供される。この材料は $\text{Q}_q \text{Mn}_y \text{M}_z \text{O}_2$ の形であり、ここで Q は I 族の元素、すなわち K 、 Li 、 Rb のいずれかであり、 M はいずれかの元素であり、 y は 0 より大きい数であり、 q および z は各々、0 に等しいかまたはそれより大きい数であり、この材料は積層構造を有する。

積層構造とは、イオンが互いに積重ねられた一連のほぼ平らな層またはシート内に配されている構造である。一般に、各層は特定の 1 元素のイオンを含むが、 Mn イオンの層は、もしあれば、 M イオンを含む場合もある。したがって、 z が 0 に等しくかつ q が 0 よりも大きい場合には、その層状物は Q イオンの層と Mn イオンの層とによって交互に隔てられた酸化イオンのシートからなる。すなわち、層は、酸化イオンの層、 Mn イオンの層、酸化イオンの層、 Q イオンの層、および酸化イオンの層の順であり、これが構造全体を通じて繰返される。

z が 0 に等しくない場合、 $y + z$ が 1 に等しく選ばれることが好ましい。このような材料において、 M イオンは Mn の層におけるサイトを占有する。

z が 0 に等しくない場合、元素 M は典型的に、II 族の元素、遷移元素から、または、III 族の元素から選ばれる。好適な元素には、 Be , Mg , Ca , Sc , Ti , V , Cr , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Al , Ga , P が含まれる。

したがって、この発明に従った特に好ましい材料においては、 Q は Rb 、 K 、または Li 等のアルカリ金属イオンであり、 M は遷移金属イオンである。

好ましくは Q は Li として選択され、それにより、その材料は $\text{Li}_w \text{Mn}_y \text{M}_z \text{O}_2$ の形となる。ここで、 w は 0 より大きい数である。

この積層構造は、好ましくは、菱面体晶よりも低い結晶対称を有する。この積

層構造のための好ましい対称は単斜晶である。単斜晶構造は1つの二回回転軸および／または1つの対称面を有する。その単位セルは3つの不等軸を有し、1つの軸が斜角 β をなす他の2つの軸に垂直である。このような構造において、Mnイオンは、最も近傍のすべての酸化イオン、すなわち、隣接する上方層における3つの酸化イオンおよび隣接する下方層における3つの酸化イオンと等しく間隔をおかれているのではなく、等間隔から歪められて、Mn-Oの結合距離がばらつくようにされている。これに等価であるのが、たとえばリチウムイオン等の他のイオンの層で隔てられたMnO₆多面体の層を含む積層構造である。

好ましくはこの材料は積層された単斜晶構造を有する、LiMnO₂である。

簡単な代替例として、この材料はMn_yO₂の形であってもよい。ここで、層は酸化イオンの層およびMnイオンの層の順であり、これが構造全体を通じて繰返される。この材料の積層構造は菱面体晶であり、ここで、Mnイオンは最も近傍のすべての酸化イオン、すなわち、隣接する上方層内の3つの酸化イオンおよび隣接する下方層内の3つの酸化イオンとは等しい間隔をおかれている。これにより、Mn-Oの結合距離は一定となる。これに等価なのが、MnO₆八面体の連続する層を含む積層構造である。

この発明のさらに別の局面に従って、この発明の酸化マンガン材料を調整するための方法が提供される。この方法は、中間材料X_xMn_yM_zO₂（ここでXはリチウム以外のI族の元素であり、Mはいずれかの元素、xおよびyはそれぞれ0よりも大きい数、zは0に等しいかまたはそれより大きい数である）を、リチウムイオンを含む反応物でイオン交換反応によって処理し、それにより、Xをリチウムで置換してLi_wMn_yM_zO₂の形の材料を生成するステップを含む。ここでwは0より大きい数であり、この材料は積層構造を有する。

好ましくはXとしてNaが選ばれ、それにより、その中間材料はNa_xMn_yM_zO₂の形となる。

より好ましくは、yは1に等しくかつzは0に等しい。それにより、中間材料はNaMnO₂の形となる。このような中間材料を使用することによって、上述

のような積層された単斜品構造を有する、 LiMnO_2 の形の積層材料が生成される。

上記反応物は、 LiBr または LiCl 等のいかなる好適なリチウム塩であってもよい。好ましくは、イオン交換反応は、反応物と中間材料を還流の下で加熱することによって達成される。典型的に、n-ペンタノール、n-ヘキサノール

請求の範囲

1. 酸化マンガン材料であって、前記材料は $Q_q \text{M}^{n_y} \text{M}^{z_2} \text{O}_2$ の形であり、QはI族の元素のいずれかであり、Mはいずれかの元素、yは0より大きい数、qおよびzは各々、0に等しいかまたはそれより大きい数であり、前記材料は積層構造である、酸化マンガン材料。
2. $y + z$ が1に等しくなるよう選ばれる、請求項1に記載の酸化マンガン材料。
3. Qはアルカリ金属イオンでありかつMは遷移金属イオンである、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
4. Qとして Li が選ばれ、それにより、前記材料は $\text{Li}_w \text{M}^{n_y} \text{M}^{z_2} \text{O}_2$ の形であり、ここで、wは0より大きい数である、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
5. 前記積層構造は、菱面体晶よりも低い結晶対称を有する、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
6. 前記材料は積層された単斜晶構造を有する、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
7. 前記材料は積層された单斜晶構造を有する LiMnO_2 である、前掲の請求項のいずれかに記載の酸化マンガン材料。
8. 前記材料は $\text{Mn}_y \text{O}_2$ の形である、請求項1に記載の酸化マンガン材料。
9. 酸化マンガン材料を調整するための方法であって、前記方法は、Xがリチウム以外のI族の元素であり、Mがいずれかの元素、xおよびyが各々、0より大きい数、zが0と等しいかまたはそれより大きい数である、中間材料 $\text{X}_x \text{M}^{n_y} \text{M}^{z_2} \text{O}_2$ を用いて、イオン交換反応は、反応物と中間材料を還流の下で加熱することによって達成される。

zO_2 を、リチウムイオンを含む反応物でイオン交換反応によって処理することにより、Xをリチウムと置換して $\text{Li}_w\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形の材料を生成するステップを含み、ここで、Wは0より大きい数であり前記材料は積層構造を有する、方法。

10. XとしてNaが選ばれて、前記中間材料は $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形である、請求項9に記載の方法。

11. yが1に等しくかつzが0に等しいために前記中間材料は NaMnO_2 の形である、請求項9または請求項10のいずれかに記載の方法。

12. 前記反応物はリチウム塩である、請求項9から請求項11のいずれかに記載の方法。

13. 前記イオン交換反応は前記反応物および中間材料を還流の下で加熱することによって達成される、請求項9から請求項12のいずれかに記載の方法。

14. 酸化マンガン材料を調整するための方法であって、前記方法は、QがI族の元素のいずれかであり、Mがいずれかの元素であり、xおよびyが各々0よりも大きい数であり、zが0に等しいかまたはそれより大きい数である、前駆体材料 $\text{Q}_q\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ を、イオン除去反応を行なうことによって処理し、それにより、Qを除去して積層構造を有する $\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形の材料を生成するステップを含む、方法。

15. 前記イオン除去反応は電気化学セルにおける作用電極として前駆体材料を使用することによって達成される、請求項14に記載の方法。

16. 前記材料は Mn_yO_2 の形である、請求項14または請求項15のいずれかに記載の方法。

17. 電気化学セルであって、正電極は $\text{Li}_q\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ の形であり、ここでMはいずれかの元素、yは0より大きい数、qおよびzは各々、0に等しいかまたはそれより大きい数であり、前記材料は積層構造を有する、電気化学セル。

18. yおよびqが1に等しくかつzが0に等しいため LiMnO_2 である電極材料を有する、請求項17に記載の電気化学セル。

19. 請求項17または請求項18に記載の電気化学セルを含む、充電式電池。

20. 請求項1から請求項8のいずれかに記載の酸化マンガン材料の電極を有する、電気化学セル。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/GB 97/00031
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M4/48 H01M4/50 C01G45/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 242 898 A (TECHNOLOGY FINANCE CORP) 16 October 1991 see claims 1-22 ---	1-5,18, 20
X	EP 0 581 290 A (TOSOH CORP) 2 February 1994 see examples 7,8 ---	1,15-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 252 (E-1547), 13 May 1994 & JP 06 036799 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 10 February 1994, see abstract ---	18,19
A	EP 0 624 552 A (MOLI ENERGY 1990 LTD) 17 November 1994 see claims 1-12; examples 1-4 ---	10-14, 18-20 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the international filing date		
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
''T'' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
22 April 1997	15.05.97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Battistig, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internl Appl No	PCT/GB 97/00031
-----------------	-----------------

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 656 667 A (MOLI ENERGY 1990 LTD) 7 June 1995 see claims 1-16 ---	1-22
A	EP 0 556 555 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 25 August 1993 see claims 1-10; examples 1-8 ---	1-22
P,X	US 5 558 961 A (DOEFF MARCA M ET AL) 24 September 1996 see column 5, line 49 - column 7, line 17; claims 1-31 -----	10,11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 97/00031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2242898 A	16-10-91	DE 4111459 A FR 2668918 A JP 6072708 A US 5160712 A	17-10-91 18-10-91 15-03-94 03-11-92
EP 0581290 A	02-02-94	JP 6227820 A	16-08-94
EP 0624552 A	17-11-94	CA 2096264 A JP 6349494 A	15-11-94 22-12-94
EP 0656667 A	07-06-95	CA 2102738 A JP 7192768 A US 5518842 A	19-05-95 28-07-95 21-05-96
EP 0556555 A	25-08-93	JP 5299092 A US 5370948 A	12-11-93 06-12-94
US 5558961 A	24-09-95	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 M	4/50	H 01 M	4/50
10/40		10/40	Z
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF , CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD , RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ , BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, G E, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR , KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK , TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN			
(72)発明者 アームストロング, アンソニー・ロバート イギリス、ケイ・ワイ・16 9・ワイ・エ イ ファイフ、セント・アンドリューズ、 ジェームズ・ストリート、5			

JP Patent Kohyo 2000-503453

[Claim 1]

A manganese oxide material of the form of $Q_qMn_yM_zO_2$, where Q and M are elements, y is a number greater than zero, q and z are each a number greater than or equal to zero, wherein said material has a layered structure.

[Claim 10]

A method of preparing a manganese oxide material, comprising the step of processing a precursor material $X_xMn_yM_zO_2$, where X is a Group I element other than lithium, M is an element, x and y are each a number greater than zero, and z is a number greater than or equal to zero, through ion exchange reaction with a reactant containing lithium ions so as to replace X with lithium and produce a material of the form of $Li_wMn_yM_zO_2$ where w is a number greater than zero, wherein said material has a layered structure.

[Claim 15]

A method of preparing a manganese oxide material, comprising the step of processing a precursor material $Q_qMn_yM_zO_2$, where Q and M are elements, x and y are each a number greater than zero, and z is a number greater than or equal to zero, through ion removal reaction so as to remove X [t: a typo of Q] and produce a material of the form of $Mn_yM_zO_2$ having a layered structure.

[Claim 18]

An electrochemical cell, wherein a positive electrode is of the form of $Li_qMn_yM_zO_2$, where M is an element, y is a number greater than zero, q and z are each a number greater than or equal to zero.

[Claim 21]

A method of preparing a manganese oxide material and a manganese oxide material for an electrochemical cell substantially disclosed herein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim 22]

An electrochemical cell having an electrode made of a manganese oxide material substantially disclosed herein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)